k

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-038569

(43) Date of publication of application: 10.02.1997

(51)Int.CI.

B05D 7/14 B05D 3/10 B05D 5/00 B05D 7/24

B05D 7/24

(21)Application number: 07-192801

(71)Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing:

28.07.1995

(72)Inventor: DAITOKU KAZUMI

# (54) ZINC-RESIN TYPE SURFACE TREATED STEEL SHEET WITH EXCELLENT SCRATCH RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a steel sheet treated with zinc plating or zinc-based alloy plating with high cost efficiency and rust-proof performance.

SOLUTION: On a galvanized or zinc-based alloy plated steel sheet directly or on a chromate film or a phosphate film formed thereon a rust-proof coating compsn. film is formed in which 10–300 pts.wt. in total of slug contg. alkali groups formed in a metallurgy process, or one or two powdery basic compd. with a pH of 8–13, and zinc powder are contained based on 100 pts.wt. of resin solid content of 100 pts.wt. or an epoxy resin with a mean MW of 300–3,000 and an epoxy equivalent of 180–2,200, and a curing agent. This steel sheet exhibits good coating film appearance and adhesiveness and excellent scratch resistance and corrosion resistance with no generation of white rust.

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-38569

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ						技術表示箇所
B 0 5 D	7/14			B 0	B 0 5 D				Α	
	3/10					3/10			M	
									L	
	5/00					5/00			С	
	7/24	302		_ ·		7/24		302U		
			審查請求	未請求	請求功	質の数 5	OL	全	7 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		<b>特顏平7</b> -192801		(71)	人題出	000006	655			
						新日本	製鎌株	式会社		
(22)出顧日		平成7年(1995)7)			東京都	千代田	区大手	町2丁	目6番3号	
				(72)	発明者	大徳	一美			
						福岡県	北九州	市戸畑	区飛幡	町1番1号 新
				日本製鐵株式会社八幡製鑼所内					所内	
				(74)	代理人	弁理士	椎名	7	(H1	名)
								•		
				İ						

# (54) 【発明の名称】 耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板

# (57)【要約】

【課題】 経済的で防錆性能の高い亜鉛メッキまたは亜 鉛系合金メッキ鋼板を施した鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板上に、直接あるいはクロメート皮膜あるいはリン酸塩皮膜を形成した後、樹脂固形分100重量部に対しあるいは平均分子量が300~300かつエポキシ当量180~2200のエポキシ樹脂と硬化剤の合計100重量部に対して、精錬過程で生成されたアルカリ基を含有したスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種あるいはこれらに亜鉛粉末を合計で10~300重量部含有して成る防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

【効果】 塗膜外観および付着性が良く、白錆の発生がない優れた防錆性を発揮する耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

1

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、樹脂固形分100重量部に対し、アルカリ基を含有するスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種を合計で10~300重量部含有して成る防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

【請求項2】 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、樹脂固形分100重量部に対し、アルカリ基を含有するスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物の 101種または2種と亜鉛粉末を合計で10~300重量部合有して成る防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

【請求項3】 樹脂固形分が平均分子量300~3000かつエポキシ当量180~2200のエポキシ樹脂と硬化剤からなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

【請求項4】 アルカリ基を含有したスラグとpH8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種の合計量が100~10、亜鉛粉末が0~90重量部の割合で含有されている事を特徴とする請求項1~3記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

【請求項5】 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、クロメート皮膜またはリン酸皮膜を形成し、その表面に防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする請求項1~請求項4記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、疵が付きにくく耐 食性に優れた亜鉛メッキ鋼板を下地とする表面処理鋼板 に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年、自動車や建築、家電製品等の耐久消費製品に対する性能向上要求を背景として亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板が有する優れた耐食性が新たに注目されるようになり、特に自動車鋼板を中心にその需要は著しい伸びを見せている。しかし、より優れた製鋼品に対する要求の基準は年を追って高度化し、表面処理鋼板にも一段と優れた耐食性が要求されるにいたって、メッキ面を登り、大ッキされている亜鉛やではなってきた。しかし、メッキされている亜鉛やではなってきた。しかし、メッキされている亜鉛やであるは、pH8以下の酸性域及びpH13を越える塩基性域で水に溶解し易く、溶出速度が速くなるため被覆している樹脂も劣化しやすく白錆が発生しやすい問題があった。

【0003】そのため、従来の亜鉛メッキまたは亜鉛系 合金メッキ鋼板は母材鋼板上にメッキ層を形成した後、 クロメート皮膜あるいはりん酸塩皮膜層を作り、さらに 有機皮膜層を積層した構成を採って外部からの水の侵入 を防いで白錆の発生を抑制して、耐食性を改善する工夫 が成されている。亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼 板上の化成皮膜として採用されているのは、りん酸塩皮 膜とクロメート皮膜が主なものであり、白錆防止と塗装 下地の向上が目的であるが白錆の対策としては十分でな かった。

【0004】そこで、塗装鋼板の耐食性を向上させるべく、樹脂皮膜中に亜鉛粉末や亜鉛系合金粉末を含有させる手段が提案されたが、(特開昭58-174582号、特開昭62-234576号、特開昭63-270131号公報等)、これらの手段による有機皮膜メッキ鋼板では、樹脂皮膜中に含まれる亜鉛粉末や亜鉛系合金粉末は溶出速度が速く、塗料の白錆発生を防止できる対策となっていなかった。また、表層部の樹脂は硬度が小さく少しの外力で傷つき、その部分から錆が進行していた。

【0005】本発明者らは、特開平7-53898号公報で「樹脂固形分100重量部に対して、アルカリ基を含有したスラグを10~300重量部配合してなる防錆被覆組成物」を提案し、軟鉄板表面に塗って耐食性に優れていることがわかった。しかし、より厳しい耐食性が要求される自動車鋼板や橋梁等の屋外鋼構造材のような用途に対しては、さらに高度な耐食性そして耐疵性が望まれていた。

## [0006]

40

【発明が解決しようとする課題】従来の亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板に樹脂を被覆した塗装鋼板に指30 摘される白錆の発生を防止し耐食性を向上させることにある。また、樹脂の強度向上をはかり、外力により傷つきにくくして部分的な錆の発生を防止するものである。【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ基を含有したスラグや粉状塩基性化合物を混合した樹脂を塗布することにより、亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板の表面を p H 8~1 3 に制御して亜鉛の欠点であった酸性域あるいは強アルカリ域における急速な溶出を抑制し、亜鉛の犠牲防食作用を長期間に渡り維持し、白錆の発生を防止し耐食性を向上させることを知見し、完成させたのである。その発明の要旨とするところは、

【0008】(1) 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、樹脂固形分100重量部に対し、アルカリ基を含有するスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種を合計で10~300重量部含有して成る防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

(2) 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、樹脂 固形分100重量部に対し、アルカリ基を含有するスラ

30

グあるいは p H 8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種と亜鉛粉末を合計で10~300重量部含有して成る防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。【0009】(3)樹脂固形分が平均分子量300~300かつエポキシ当量180~2200のエポキシ樹脂と硬化剤からなることを特徴とする前記(1)または(2)記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。

- (4) アルカリ基を含有したスラグと $pH8\sim130$ 粉 10 状塩基性化合物の1種または2種の合計量が $100\sim1$ 0、亜鉛粉末が $0\sim90$ 重量部の割合で含有されている事を特徴とする前記(1) $\sim$ (3)記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板。
- (5) 亜鉛または亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に、クロメート皮膜またはリン酸皮膜を形成し、その表面に防錆被覆組成物皮膜を形成することを特徴とする前記(1)~(4) 記載の耐疵性および耐食性に優れた亜鉛・樹脂系表面処理鋼板である。

【0010】本発明は、亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板上に、直接あるいはクロメート皮膜あるいはリン酸塩皮膜を形成した後、樹脂固形分100重量部に対しあるいは平均分子量が300~3000かつエポキシ当量180~2200のエポキシ樹脂と硬化剤の合計100重量部に対して、精錬過程で生成されたアルカリ基を含有したスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物を10~300重量部配合して成る防錆被覆組成物を塗布して防錆性能を向上させるものである。

【0011】本発明においては、アルカリ基を含有したスラグまたはpH8~13の粉状塩基性化合物により、亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板の表面をアルカリ性に保ち防錆性を付与して、亜鉛の電気防食特性を発揮させている。高炉や転炉スラグはpH9~12.6の範囲である。亜鉛はpH9~12.6の範囲では腐食速度が極めて遅く、安定している。この被覆物で被覆された亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板の表面はそのアルカリ性雰囲気故に腐食速度が遅く、防食電流の電流量は少ないため、亜鉛の溶出が少なく、亜鉛の過度の溶出は抑制される。このため、本発明の防錆被覆組成物が亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板の表面に塗装された場合、防錆機能を十分に発揮しながらも、亜鉛の消費量は少なく、長期に渡り良好な防錆性能が維持される。

【0012】さらに、スラグまたは p H 8~13の粉状塩基性化合物のアルカリ基が水酸化亜鉛の生成を容易にし皮膜をさらにアルカリ性に保っている。結果として白錆の発生が無いのみでなく、鋼板の赤錆の発生も少なくなり良好な耐食性が得られる。スラグには A 12 O3 や SiO2 が多量に含まれているため平均硬度は H v 700~900程度であり極めて高いレベルである。従って50

スラグを含有した塗膜は外力に対して保護力が強く塗膜 が傷つきにくい特性を有する。

【0013】スラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物の量が樹脂固形分100重量部に対して10重量部未満であるとアルカリ分が少なく鉄表面をアルカリ性に保つことができず防錆効果を発揮しない。また、300重量部を越えると塗膜が粗となり水分の透過が多くなりアルカリ成分が急激に溶出し効果が持続せず発錆し白錆や赤錆の原因となる。pHが8より小さかったり13より大きいと亜鉛の溶出速度は急速に大きくなり、亜鉛の犠牲防食作用が長続きしない。

【0014】亜鉛粉末を添加する場合は、アルカリ基を含有したスラグとpH8~13の粉状塩基性化合物の1種または2種の合計量が10未満すなわち亜鉛粉末が90を越えると亜鉛の溶出速度が速くなり白錆を発生させ耐食性を低下させる。アルカリ基を含有したスラグとしては高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグ、転炉スラグ、電炉スラグ、ステンレススラグ等で製造過程で生成されたものである。

【0015】pH8~13の粉状塩基性化合物としては、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、メタホウ酸バリウム、ホウ砂、ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント等があり、粉末の粒径としては0.1~100μmの物が望ましい。0.1未満と小さいと塗料中で過剰の凝集が進行して塗料の調整や鋼板への塗布作業が困難となる。100μm超と大きいと樹脂による粒子の保持力が弱くなったり局部的な塗膜の層が薄くなり防食性を低下させることになる。

【0016】アルカリ基を含有したスラグおよび粉状塩 基性化合物のpHは、イオン交換水900mlにアルカ リ基を含有したスラグおよび粉状塩基性化合物を100 g加えて攪拌し、24時間後20℃においてガラス電極 pHメーターで測定した。高炉水砕スラグ(エスメン ト、新日鉄化学製)は11.0、メタホウ酸バリウム (ビューサン11M-1、堺化学工業製)は10.2を 示した。

【0017】樹脂成分としては、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシエステル樹脂、塩化ゴム樹脂、塩素化オレフィン樹脂、フッ素樹脂、ビニル樹脂、ビニルブチラール樹脂、石油樹脂、キシレン樹脂、脂環族系オリゴマー樹脂、アルキド樹脂、アクリル化アルキド樹脂、フェノール変成アルキド樹脂、ウレタン化アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、繊維素系樹脂等が挙げられ、またエポキシ樹脂硬化剤としてはポリアミド系硬化剤、脂肪族または芳香族系ポリアミン系硬化剤、ケチミン系硬化剤、メルカプタン系硬化剤等が挙げられる。

【0018】また、エポキシ樹脂ポリオール、アクリル

樹脂ポリオール、ポリエステル樹脂ポリオール等が挙げられ、またこれらポリオールの硬化剤としてはトルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、MD 1、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類が挙げられる。エポキシ樹脂としては分子量300~300かつエポキシ当量180~2200のものが好適である。分子量が300またはエポキシ当量が180未満であると、硬化後の塗膜の機械的強度、耐水性、耐食性等の性能において不十分であり、また分子量が3000またはエポキシ当量が2200を越えると溶剤に溶けにくくなり塗料の固形分が少なくなり、重防食における厚塗りの塗装が難しくなる。

【0019】エポキシ樹脂としてはビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好適であるが、低分子量の各種変成エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂のうち1種または2種以上混合して使用してもよい。さらに上記のエポキシ樹脂のポリオールを使用してもよい。またビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に石油樹脂、キシレン樹脂、脂環族系オリゴマー樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂、ポリブタジェン樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂等の樹脂を1種または2種以上混合して使用してもよい。

【0020】硬化剤としては、スラグがアルカリ性のため耐アルカリ性の強いエポキシ樹脂及びポリアミド樹脂、ポリアミン系樹脂等の硬化剤、フェノール樹脂、塩化ゴム樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジェン樹脂、ビニル樹脂、フッ素樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリブタジェンポリオール樹脂及びイソシアネート系硬化剤が好ましい。次に本発明の防錆被覆組成物には着色顔料として二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、燐片状酸化鉄、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料および鍋、ステンレス等の金属粉、フタロシアニン系、アゾ系、キナクリドン系等の有機顔料を使用できる。

【0021】本発明の防錆被覆組成物には、体質顔料として炭酸カルシウム、タルク、カオリン、硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウム、コロイダルシリカ、マイカ等が使用できる。本発明の防錆被覆組成物には、可塑剤としてエポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、フタル酸エステル系、エーテル系のものが使用できる。本発明の防錆被覆組成物には、表面調整剤、分散剤、色別れ防止剤、沈殿防止剤、タレ防止剤、消泡剤等の塗料添加剤が使用できる。

【0022】本発明の防錆被覆組成物には、有機溶剤としてトルエン、キシレン、中~高沸点芳香族炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤等が使用できる。防錆被覆組成物の膜厚は10~100μmとすべきである。1

 $0 \mu m$ 未満では耐食性に問題がある。  $100 \mu m$ を越えると塗膜の割れや剥離を生じてやはり耐食性に問題を生じる。好ましくは、  $30 \sim 80 \mu m$ が望ましい。

【0023】本発明に係る塗装鋼板は亜鉛メッキ鋼板あるいは亜鉛系合金メッキ鋼板を基本とするものであるが亜鉛系メッキ鋼板の例としては亜鉛メッキ鋼板、Zn-Fe合金メッキ鋼板、Zn-Mn合金メッキ鋼板、Zn-Al合金メッキ鋼板、Zn-Co合金メッキ鋼板等があり、さらには前記各メッキ成分にNi、Fe、Mn、Co、Al、Cr等の1種または2種以上を添加した合金をメッキした鋼板や、上記メッキ層の1種以上を複合させた複合メッキ鋼板等も上げられる。もちろんこれらに限定されるものではなく、求められる耐食性等に応じた亜鉛系めっき鋼板が適宜選択される。

【0024】また、メッキ付着量についても格別に制限されるものではなく、例えば自動車鋼板において一般的である(片面当り)20~400g/m²程度の付着量で十分である。さらに、メッキ被覆層の形成方法にも格別な制限はなく、電気メッキ、溶融メッキ等の公知のメッキ方法であれば良い。またクロメート皮膜は、塗布型、反応型、電解型のいずれの手段によって形成されたものでもよい。クロメート処理液は水溶性のクロム化合物を主成分とし、これに適量のリン酸根、フッ素イオン等のアニオン、2n、Ni、Co等の金属イオンやデンプン、メタノール等の有機物を必要に応じて添加する。

【0025】クロメート皮膜層の付着量は、金属クロム量換算にて5g/m²未満では耐食性を得ることができず、400g/m²を越えると皮膜の剥離が生じたり溶接性の劣化を招く恐れがあることから、 $5\sim400$ g/m²の範囲が望ましい。より好ましくは $20\sim300$ g/m²の範囲に調整するのが良い。リン酸塩皮膜の付着量は電気亜鉛メッキ鋼板の場合2.5g/m²以下、溶融亜鉛メッキの場合2g/m²以下にするのが望ましい。皮膜層が厚くなると皮膜の剥離が生じたり溶接性の劣化を招く恐れがある。

## [0026]

【実施例】以下、実施例により説明する。亜鉛メッキ鋼板の試料は、板厚0.7mmの低炭素冷延鋼板上に亜鉛を(片面当り)20g/m² 電気メッキした。クロメート処理は、表面にロールコーターを用いて50g/m² の塗布型クロメート処理を行い、最高到達温度130℃で焼き付けて作成したものを使用した。リン酸処理は、酸化亜鉛をリン酸に溶解し水に薄めて、亜硝酸塩を添加してスプレーで施工した。防錆被覆組成物は以下のようにして生成した。実施例中特にことわりの無い場合部は重量部を示す。エポキシ当量450~500のエポキシ樹脂の70%キシレン溶液(エピコート#1001、油50 化シェル(株)製)適宜重量部にスラグ、粉状塩基性化

合物、亜鉛粉末の組み合わせによる適宜重量部、二酸化 チタン5重量部、キシレン6重量部、イソプタノール4 重量部を加え合計100重量部としガラスビーズペイン トシェーカーで60分間分散した。この分散液100重 量部に対しポリアミドアミン系硬化剤(アデカハードナ -EH-306、固形分70%、旭電化(株)製)を1 0重量部と専用薄め液(重量比 キシレン/イソプタノ ール/MIBK=60/20/20) を10重量部加 え、上記亜鉛メッキ鋼板に刷毛塗りし20℃で10日間 乾燥し、最終乾燥膜厚70±5μmになるようにした。 粉状塩基性化合物としては、メタホウ酸バリウム(ビュ ーサン11M-1、堺化学工業(株)製)を使用した。 【0027】試験項目と評価方法

(1) 塗膜状態 JIS K5400 7.1により塗 膜の表面状態を観察した。塗膜の外観が正常であるかど うかを目視によって調べた。観察項目はつや・むら・し わ・へこみ・はじき・つぶなどである。良好な場合は ○、不具合のある場合は△で表示した。

\* (2) 付着性試験 JIS K5400 8.5.2に より試験した。碁盤目法を採用した。切り傷のすきま間 隔は2mm、ます目の数は25ミリとしてJIS G 4401に規定するカッターナイフで碁盤目状の切り傷 を付け、粘着テープをはり、はがした後の塗膜の付着状 態を目視によって観察した。

【0028】(3)耐疵付き性 JIS K5400 8. 4により鉛筆引っかき値を求めた。塗膜の硬さを鉛 筆のしんで塗膜を引っかいて調べ、鉛筆の濃度記号で表 10 した。

(4) 塩水噴霧試験 JIS K5400 9.1の条 件で1500時間試験した。試験片はJIS G 44 01に規定するカッターナイフで素地に達するクロスカ ットを入れて試験した。塩水噴霧試験の評価は表1のよ うに行った。各試料についての評価結果を表2に示す。 [0029]

【表1】

		34.	
評価記号	平面	カット部の評価	
BTIMELY	赤鳞壳生率	白銷発生率	カット部からの綺麗
0	0 9	6 0 %	0 112
0	0.01~1 9	1~10 %	0.1~0.3mm
٥~٥	1~3 %	10~30 %	0.3~1
Δ	3~10%	30~50 %	1~3 ma
×	10%UL	50%00LE	3 mm/2 L

[0030]

【表2】

【0031】 【発明の効果】本発明によれば、塗膜中のスラグあるいはpH8~13の粉状塩基性化合物が徐々に溶出し、亜

鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板表面をアルカリ性 に保ち発錆を防止し長期に渡り安定した防錆性能を維持 することができる。 フロントページの続き

 (51) Int.Cl.<sup>6</sup>
 識別記号
 庁内整理番号
 FI
 技術表示箇所

 B O 5 D
 7/24
 3 O 3
 B O 5 D
 7/24
 3 O 3 B